PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04100058 A

(43) Date of publication of application: 02.04.92

(51) Int. CI

G03G 9/087 // C08F291/00

(21) Application number: 02218587

(22) Date of filing: 20.08.90

(71) Applicant:

KONICA CORP

(72) Inventor:

YAMAZAKI HIROSHI OKUYAMA TAKEKI KOIZUMI YOSHIAKI ENDO ISAO IKEUCHI SATORU

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the cleanability of a toner obtd. by suspension polymn. and the dependency on environment by adding specified cross-linked resin particles and carrying out polymn.

CONSTITUTION: A soln. prepd. by adding, mixing and dispersing a radical polymerizable monomer, a colorant, a radical polymn. initiator and cross-linked resin particles having 45-65°C glass transition point, 100-200°C softening point and 0.5-3 μm average particle size is dispersed in water and the radical polymerizable

monomer is polymerized to obtain a toner. The cross-linked resin particles may be formed by polymerizing styrene, butyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate by soap-free emulsion polymn. with potassium persulfate as a polymn. initiator.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

v				
				٠
10	· ·			
		₩		
		• :		
				*

US

⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-100058

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

個公開 平成 4年(1992) 4月2日

G 03 G 9/087 // C 08 F 291/00

MPZ

7142-4 J 7144-2H

G 03 G 9/08

384

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

50発明の名称

静電荷像現像用トナー

②特 頭 平2-218587

20出 願 平 2 (1990) 8 月 20 日

東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内 鰫 弘 個発 明 者 ш 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内 雄 毅 明 者 奥 ш @発 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内 明 泉 美 明 ⑫発 者 小 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内 雄 盛 重 明 者 遼 個発 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内 覚 @発 明 者 池 内

①出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明細會

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

ラジカル重合性単量体と著色剤とラジカル重合 開始剤とガラス転移点45℃~65℃、かつ軟化点10 0℃~200℃の平均粒径が0.5~3 μ mの架脈樹 節粒子を、前記ラジカル重合性単量体の重量の10 0~500%重量を乗加、混合、分散した溶液を水 中へ分散させた後、ラジカル重合性単量体を重合 して得たことを特徴とする静電荷像現像用トナー。3、発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真の静電荷像の現像に供するトナーに関し、特に核トナー粒子の構成に関する。(従来の技術)

従来、重合法によってトナーを得ることは公知である。重合法によってトナーを得る場合、重合性単量体等を水中に分散し悪高重合により重合体を得ている。このため、パール重合と呼ばれる通

り得られた豊合体粒子は球形であり、トナーとし て使用する場合に感光体との付着力が増加しり リーニング性が低下する。このため、重合体粒子 の形状を不変形化する試みが種々検討されている。 すなわち、特開四63-186253号、同63-282749号 では重合体粒子を会合させ二次粒子を形成し、不 笠形化を試みている。しかし、乳化量合によって 得られた粒子を使用するため毛化量合時における 分散安定剤が除去されず、会合させた二次粒子内 都あるいは表面に分散安定剤が幾留する。分散安 定剤は界面活性剤が一般的に使用されており、競 水性基と疎水性基を分子内部に有している。長智 した界面活性剤は水に根水性基を配向するため粒 子表面には親水性の部分が配向している。このた め、前述の方法によって得られたトナー粒子は現 水性の表面を有し、高温高温環境においては帯電 量が低下する事の問題を生じる。

(発明が解決しようとする問題点)

現象に用いるトナー粒子の表面形状は、クリーニング性に関して普通できないものがあり、粒紀

特別平4-100058(2)

したようにクリーニング過性を上げる技術は派生する好ましくない副作用、例えば帯電性、耐環境性等の悪化を誘い、他の特性に不知をもたらすことなく重合トナー粒子表面のクリーニング遺性を上げる技術はえられていない。

(本発明の目的)

本発明の目的は、懸濁重合法トナー粒子において、環境依存性のない、またクリーニング性のよい扱面状態を有するトナーの提供にある。

[問題を解決するための手段]

前記本発明の目的に沿って検討した結果、ラジカル重合性単量体と着色剤とラジカル電合開始剤とガラス転移点45℃~65℃、かつ軟化点100℃~200℃の平均粒径が0.5~3 д 5の架構樹脂粒子を、前記ラジカル重合性単量体の重量の100~500%重量を添加、混合、分散した溶液を分散させた後、ラジカル重合性単量体を重合して得たことを特徴とする評算可像現像用トナーを構成することによって問題解決に到った。

すなわち、本発明は、重合体粒子自体の会合法

ル鎖:アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、ア クリル酸プチル、アクリル酸イソプチル、アクリ ル酸プロピル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリ ル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、α ークロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチ ル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロ ピル、メタアクリル酸プチル、メタアクリル酸イ ソプチル、メタアクリル酸nャオクチル、メタア クリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メ タアクリル酸2~エチルヘキシル、メタアクリル 数ステアリル、メタアクリル酸フィニル、メタア クリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル数 ジェチルアミノエチル等のαーメチシン脂肪等モ ノカルボン酸エステル類;アクリロニトリル、メ タアクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリ ル酸もしくはメタアクリル酸誘導体;ビニルメチ ルエーテル、ピニルエチルエーテル、ピニルイソ プチルエーテル等のビニルエーテル類;ビニルメ

ではなく界面活性剤が表面に残留することかないので、界面活性剤による環境依存性の低下を防止することが可能である。

本発明において用いることのできるラジカル重 合性単量体としては、例えばスチレン、oェノチ ルスチレン、m-メチルスチレン、n-メチルス チレン、カーメチルスチレン、カーエチルスチレ ン、 2 。 4 … ジメチルスチレン、 p ー ブサルスチ レン、p-t-ブチルスチレン、p-ヘキシルス チレン、ローオクチルスチレン、ローノニルスエ レン、 ρ - デシルスチレン、 ρ - ドデシルスチレ ン、ローメトキシスチレン、ローフェニルスチレ ン、コークロルスチレン、3、4~ジクロルスチ レン等のスチレン単量体を好ましいものとして挙 けることができる。このほか、例えばエチレン、 プロピレン、ブチレン、イソプチレン等のエチレ ン不飽和モノオレフィン類:塩化ビニル、塩化ビ ニリデン、真化ビニル、単化ビニル等のハロゲン 化ビニル類:酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 ベンゾエ酸ピニル、酪酸ピニル等のピニルエステ

チルケトン、ピニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のピイルケトン類:Nーピニルカルバゾール、Nーピニルピロリドン等のNーピニルピロリドン等のMを挙げることができる。これらの単量体は単独で成立は 複数のものを組合せて用いることができ、又重合して共重合体を与える組合せとすることもできる。

以上の如き単量体の重合のためには通常ラジカル重合開始剤がラジカル重合性単量体に対して 0.1~10%重量の転倒で用いられる。その適量は最終實合度によって定められる。

代表的動合開始剤の具体例としては、例えば、 アセチルシクロヘキシルスホニルパーオキサイド、 イソジプチルパーオキサイド、ジイソプロピル パーオキシジカーボネート、ジー2 ーニチルヘキ シルパーオキシジカーボネート、2、4 ージクロ ルベンゾイルパーオキサイド、t ープチルパーオ キシピバレート、3、5、5 ートリメチルヘキサ ノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサ

特朗平4-100058(3)

イド、デカノイルペーオキサイド、ラワロイル パーオキサイド、ステアロイルバーオキサイド、 プロピオニルパーオキサイド、スクシニックア シッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、 1-プチルバーオキシー2-エチルヘキサノエー ト、ベンソイルパーオキサイド、パラクロルベン ソイルパーオキサイド、モーブチルパーオキシイ ソプチレート、ヒープチルパーオキシマレイック アシッド、モープチルパーオキシラウレート、シ クロヘキサノンパーオキサイド、モーフチルパー オキシイソプロピカーボネート、2、5ージメチ ルー2、5-ジベンソイルパーオキシヘキサン、 ヒープチルパーオキシアセテート、ヒープチル パーオキシベンゾエート、ジイソプチルジパーオ キシフタレート、メチルエチルケトンパーオキサ イド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチ ルー2、5~ジェープチルパーオキシヘキサン、 tープチルクミルパーオキサイド、tープチルヒ ドロパーオキサイド、ジーヒープテルパーオキサ イド、2、5-ジメチル-2、5-ジ-t-ブチ

ルパーオキシへキサン、ジイソプロビルベンゼンとドロパーオキサイド、パラメタンとドロパーオキサイド、2.5ージメチルヘキサン-2.5ージヒドロパーオキサイド等のパーオキサイド系開始剤、2.2 アゾビスイソプチロニトリル、1.1'-アゾビス(シクロヘギサンー1ーカルポニトリル)、2.2'-アゾビス4ージメチルパレロニトリル2.2'-アゾビス-2.4ージメチルパレロニトリルタのアゾ系開始剤が挙げられる。

また本発明に用いられる着色剤としては、マグネタイト、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I. No. 504158)、アニリンブルー (C.I. No. 50405)、カルコオイルブルー (C.I. No. 14080)、ウルトラマリンブルー (C.I. No. 77103)、デュボンオイルレッド (C.I. No. 26105)、オノリンイェロー (C.I. No. 47005)、メチレンブルークロライド(C.I. No. 52015)、フタロシアニンブルー (C.I.

Na 74160)、マラカイトグリーンオクサンート (C. 1. Na 42000)、ランプブラック (C. 1. Na 77268)、ローズベンガル (C. 1. Na 45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら替色剤は、十分な濃度の可提像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常バインダ樹脂重量の 1 ~ 20%重量である。

無調重合を行なう場合、機械的規律によって重合組成物が所定位径 3 ~ 12 μ mの 版小粒になるよう水等の懸調接中に分散整調されて重合が行なわれるが、重合の進行と共に整調粒子が粘着性を増すことにより合体して大きな粒子となることを防止する必要があり、このために無調安定剤が用いられる。

断かる無要安定割として用いられるものは、一般に水溶性高分子物質と難溶性無機化合物の散粉末とに大別され、前者にはゼラチン、最粉、ポリビニルアルコール、その他が含まれ、後者には張歌バリウム、硫酸カルシウム、鉄酸パリウム、疾酸カルシウム、燐酸カルシウム等の養溶性塩類、

及びがきたいのでは、いてものでは、いているのでは、いているのでは、いているのでは、いているのでは、いているのでは、いているのでは、いているのでは、いているのでは、いているのでは、いくのでは、い

次に本発明に用いられる樹脂粒子は、ガラス転移点は49℃~65℃、好ましくは50~60℃、飲化点は100℃~200℃好ましくは110~160℃の架積樹脂が用いられる。

このような現機制能は前記ラジカル重合性単量体に保格剤を加えて感動量合もしくは乳化量合によって得られる。

要に界面活性制による好ましくない後途作用を避けるために乳化量合は所謂ソープフリー重合が好ましく、懸濁重合の場合にも界面活性刺或は界面活性剤的な分散安定剤の使用を避けることが好ましい。

その後に粒子を懸濁媒から分離し、洗浄・乾燥することで、顕粒面もしくは顆粒会合形状を有するトナーがえられる。

本発明のトナーには、必要に応じてオフセット防止剤、磁性体、荷電制御剤、流動化剤、分散剤等を添加することができる。

an a.

かかる 架 機 剤 の 単 最 体 へ の 悉 加 量 は 0.005~ 2 0 好 重 量 、 好 ま し く は 0.1~ 1 0 先 重 量 の 範 囲 が 選 ばれる。

使用量が少ない場合は果構度が低下し、銀合性 単量体に溶解し、形状を制御することが困難とな る。一方、過多である場合は、樹脂粒子自体の飲 化点が上昇し、前述の範囲より高くなってしまう。

又、ポリオレフィンとしては、JIS E2531-1980 に規定される環球法により測定したときの軟化点が100~180℃の範囲内にあるものが好ましく、特に120~160℃の範囲内にあるものが好ましい。軟化点が上限を超えるときには、定着性が不良といるって足看器の耐久性が低下し、或はトナー中への分散が不良となってトナーの摩擦帯電性に悪影響を与え現像剤の耐久性が低下する場合がある。一方、軟化点が下限未満のときには、オフセット現象が発生して定着器の耐久性の低下、クリーニング性現像剤の耐久性の低下が起ることがある。

又、ポリオレフィンとしては、 B L 型粘度計にて 課定した 160℃における熔融粘度が 10~1000cps、特に 50~500cpsの 範囲内にあるものが本発明のトナーの効果を達成する上で好ましい。

上記範囲を選択することにより、転写性、流動性、クリーニング性、耐オフセット性、耐久性を 良好とすることができる。

前記ポリオレフィンの含有割合は、トナーのパインダ重量に対して、0.2~10%重量であること

特開平4-100058(5)

が 好ましく、特に 0.5~ 5 %重量であることが 仔ましい。 含有 割合が過多のときには、ポリオレフィンの 感光体への過剰の付着によるクリーニング 不良、 熱ローラへの粘着による 定着器の耐久 性の低下、 フィルミングによる 現象器の耐久 性の低下が起こる ことがある。一方、 含有 割合が過少のときには、 クリーニング性、 定着器の耐久性、 現象剤の耐久性が低下する場合がある。

本発明に用いられる磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強性性を示す金属若しなき挙げるは、がかなどの元素を含む化合物、その他を挙げるにはができる。例えば風色であり着色はことができる。これらの磁性体は、例えば平均をととができる。これらの磁性体は、例えば平均に分散できる。そしてその含意は、磁性シナーとする場合にはバインダ樹脂重量当り20~150%

リーニング性を向上するためにステアリン酸型鉛のごとき指防酸金属塩を現象剤質量当り 0.01~50%重量の割合で添加混合してもよい。

(實施研)

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。
向、以下の実施例においては、特に断らない限
り、「部」の表示は、同一重量単位による相対重
量である。

(樹脂學粒子作製例1)

スチレン	7	0	部
ブチルメタクリレート	3	0	æ
エチレングリコールジメタケリレート		2	æ

以上を混合し均一な溶液とする。ついで上記浴 液を通硫酸カリウムを重合開始剤とするソープフ リー乳化量合によって平均粒子癌が約0.8μmの 架橋樹脂板粒子を得た。この樹脂微粒子を『樹脂 微粒子』」とする。なお、この樹脂微粒子』の飲 化点は約140℃でガラス転移点は58℃であった。

(樹脂激粒子作製例2)

樹脂像粒子作製例1に於いて、エチレングリ

更にトナーの単振帯電性を制包する荷電制図割 を用いてもよい。

荷電制御剤としては、例えばニグロシン系染料、 金鳳蜂体系染料、アンモニウム塩系化合物、アミ ノトリフェニルメタン系染料等を用いることがで まる。

かかる荷電製御剤はトナーのパインダ樹脂電量 に対して 0 ~ 5 労働量合有される。

更に本発明のトナーには、流動性向上射等の無機を対すを混合して用いてもよい。このような無機を影示としては例えば、シリカ激粉末、アルミナメを酸化チタン、チタン酸カルシウム、チタン酸とアクレー、酸化更鉛、性砂、クレー、酸のよくを吸水がある、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ラウム、酸化マグネシウム、酸化プルコニウム、硫酸パリウム、皮酸がパリウム、酸化酸か ルシウム、酸化理素、容素珪素などがあれるが、シリカ散粉末が特に針ましい。

また、ブレードを用いたクリーニング方式のク

コールジメタクリレートをJ部とし、さらに重合開始制としてラウリルパーオキサイドを1 部添加し、均一な溶液を得た。次いで、分散安定割としてコロイド状態酸三カルシウムを溶液に対して5 %重量、ドデシルベンゼンスルフォン酸を加して5 %重量。有する水中に輸起を使用してりない。 1 %重量含有する水中に輸出を使用しないが、75℃に加熱し 8 時間重合を行ない、重合終了後、埋設にて後処理を行ない利益を定列を定列を発生し、を過度、平均粒子をが約1.8 μοの架構樹脂質粒子を得た。この樹脂酸粒子と1 とする。なお、この樹脂酸粒子と1 とする。なお、この樹脂酸粒子と1 とする。なお、この樹脂酸粒子と1 とする。なお、この樹脂酸粒子と2 とする。なお、この樹脂酸粒子と2 とする。なお、この樹脂酸粒子と2 とする。なお、この樹脂酸粒子と2 の飲化点は約150℃でガラス転移点は60℃であった。

(トナー作製例1)

スチレン	7	5	瓤
ブチルアクリレート	2	5	鐂
アゾビスイソブチロニトリル		,	83
S - 34 (オリエント化学工業社型)		1	6 3

カーボンブラック(モーガル L) 5 部 築橋樹脂微粒子 1 2 5 0 部

以上を複合し、サンドグラインダにて 2000 rp & の条件で分散を行なった。次いで、分散安定期と してコロイド状瓣酸三カルシウムを前記分散液に 対して 3 %重量、ドデシルペンゼンスルフォン酸 ナトリウムを 0.05% 重量含有する水中に前配分數 液を加え、TKホモジェック(特殊機化工業社 製)を使用し高速剪断力を加え、平均粒子径が約 10 μ m程度になる様に分散した。その後、65℃に 加熱し8時間重合を行ない重合終了後、塩酸にて 後処理を行ない分散安定剤を除去し、濾過・洗净 し、乾婦後、平均粒子径が約10μ αの重合粒子を 得た。次いで、この重合粒子に疎水性シリカ(R - 972;デグサ社製)を0.5%重量添加し、ター ピュラミキサにて混合し、本発明のトナーを得た。 このトナーを「トナー」』とする。なお、電子取 激鏡観察では、真球ではなく不定形の粒子になっ. ていることが確認された。

(トナー作製例2)

察では、「ナー」と同様に不定形化していること が確認された。

(比較トナー作製例1)

トナー作製例1で『樹脂微粒子』』を使用しない他はトナー作製例1と同様にして比較トナーを得た。このトナーを『比較トナー(1)』とする。なお、電子顕微鏡観察では『トナー1』と異なり、真球状であることが確認された。

(比較トナー作製例2)

トナー作製例 3 で『樹脂像粒子』」を使用しない他はトナー作製例 1 と同様にして比較トナーを得た。このトナーを『比較トナー(2)』とする。ないお、電子顕微鏡観察では『トナー 3』と異なり、実球状であることが確認された。

(トナー評価結果)

上記トナーについて、電子写真特性として、クリーニング性の評価を実施した。なお、評価に於いて、「トナー」~2」「比較トナー(i)」については U ー 8 i x 1 5 5 0 (コニカ製)を使用し、プレードケリーニングを行ない、クリーニング可能な最低

トナー作製例1で『樹脂酸粒子』』の代わりに 1 樹脂微粒子2』を200部使用した他はトナー作 製例)と同様にして重合粒子を得た。さらにトナー作製例1と同様に疎水性シリカ処理を行ない、 本発明のトナーを得た。このトナーを『トナー 2」とする。なお、電子顕微鏡観察では、トナー 1と同様に不定形化していることが確認された。 (トナー作製例3)

トナー作製例 1 でカーボンブラック(モーガル し)の代りに磁性粉(EPT-1000:戸田工業社 製)を78部番加し、疎水性シリカを0.4% 重合と した他は同様にして本発明のトナーを得た。この トナーを『トナー 3』とする。なお、電子顕微鏡 観察では、トナー 1 と同様に不定形化しているこ とが確認された。

(トナー作製例も)

トナー作製例 3 で「樹脂微粒子」」の代わりに 「樹脂微粒子 2 』を10部使用した他はトナー作製 例1 と間様にして本発明のトナーを得た。このトナーを 1トナー 4 」とする。なお、電子到微鏡観

荷重を求めた。また、『トナー3~4』 『比較トナー(2)』 については LP-3015(コニカ製半導体レーザブリンタ)を使用し、ブレードクリーニングを行ない、クリーニング可能な最低荷重を求めた。 特果を表に示す。

(クリーニング荷重評価結果)

サンブル	2	ij	_	Ξ	ン	7	荷	£
トナー:			2	5	g	/	con	
h + - 2			2	7	g	/	8	
h + - 3			1	9	g	/	8	
h + - 4			2	0	g	/	(20)	
比較トナー(i)			7	0	8	/	œ	
比較トナー(2)			6	5	g	/	CII)	

上記結果の様に、本発明のトナーは、クリーニング荷重を低下することが可能である。一方、真球状の比較トナーでは、クリーニング荷重が高く、ブレードの変形が発生した。

出順人 コニカ株式会社